

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-006539

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/087

---

(21)Application number : 2000-189388

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 23.06.2000

(72)Inventor : UNO SEIICHI

MOTOMURA MASATOSHI

MURAMATSU ICHIRO

WATANABE HIDEKI

SUGANUMA HAJIME

---

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic toner which is superior in low-temperature fixing property and heat-resistant stability and superior in both of powder fluidity and durability.

SOLUTION: The electrophotographic toner contains a core-shell resin as a binder resin, which is composed of the core consisting of condensation resin having  $\leq 80^{\circ}$  C for softening point and the shell consisting of condensation resin having  $\geq 55^{\circ}$  C glass transition temperature.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-6539

(P2002-6539A)

(43) 公開日 平成14年1月9日 (2002.1.9)

|                           |       |              |                 |
|---------------------------|-------|--------------|-----------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I          | テ-マコ-ト*(参考)     |
| G 0 3 G 9/08              | 3 1 1 | G 0 3 G 9/08 | 3 1 1 2 H 0 0 i |
| 9/087                     |       |              | 3 3 1           |
|                           |       |              | 3 8 1           |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-189388(P2000-189388)

(22) 出願日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(71) 出願人 000007886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 宇野 誠一

千葉県市原市五井2085-506

(72) 発明者 本村 雅俊

千葉県市原市南国分寺台1-7-29

(72) 発明者 村松 一郎

千葉県市原市ちはら台4-12-15

(72) 発明者 渡邊 英樹

千葉県四街道市美しが丘1-17-7-207

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー及びその製法

(57) 【要約】

【課題】低温定着性、耐熱安定性に優れるとともに、粉体流動性、耐久性のいずれにも優れた電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】軟化点が80℃以下の縮合系樹脂からなるコアと、ガラス転移温度が55℃以上の縮合系樹脂からなるシェルとから構成されるコアシェル型樹脂を結着樹脂とする電子写真用トナーに関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】軟化点が80℃以下の縮合系樹脂からなるコアと、ガラス転移温度が55℃以上の縮合系樹脂からなるシェルとから構成されるコアシェル型樹脂を結着樹脂とする電子写真用トナー。

【請求項2】縮合系樹脂が、ポリエステル樹脂である請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項3】縮合系樹脂の分子量が、重量平均分子量で2,000～1,000,000である請求項1又は2記載の電子写真用トナー。

【請求項4】トナーが球形である請求項1～3のいずれか1項記載の電子写真用トナー。

【請求項5】軟化点が80℃以下の縮合系樹脂とガラス転移温度が55℃以上の縮合系樹脂と顔料とからなる着色樹脂熔融体を、該縮合系樹脂の熔融状態を維持しつつ、高温水中に分散し、冷却し、次いで乾燥することを特徴とする電子写真用トナーの製法。

【請求項6】縮合系樹脂が、ポリエステル樹脂である請求項5記載の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真法、静電記録、静電印刷等の技術分野において用いられる電子写真用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に熔融混練し、微粉碎したものが用いられている。これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱熔融する事が行われている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に熔融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に熔融せず定着が不十分になる問題が発生する。

【0003】近年、画像形成速度の高速化や省エネルギー化、複写機等の小型化の観点から、より低温で定着するトナーが求められている。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要な事から、トナーはより低熔融粘度である事が必要とされている。しかしながら、樹脂の熔融粘度を下げすぎると、ガラス転移温度（以下T<sub>g</sub>という）も同時に低下してしまい、トナーが保管中および複写機等の装置内の雰囲気温度下で凝集してしまい、耐熱安定性や流動性を悪化させるという問題があった。

【0004】一方、近年、高画質化、解像度の向上のためにトナーの小粒径化のニーズが強まっている。しかしながら、従来の粉碎法によるトナーはその形状が不定形であるため、小粒径とした場合に粉体流動性が不十分となり、トナーの現像装置への供給が困難になるととも

に、転写性が悪化する問題が生じる。さらに不定形であるが故に、現像ボックス内での攪拌による剪断力により、トナー粒子の一部が砕け、発生した微粉がキャリアーの表面を汚染し、トナーの帯電に悪影響を及ぼすという問題を生じる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記従来のトナーが有する課題を解決し、低温定着性、耐熱安定性に優れるとともに、粉体流動性、耐久性のいずれにも優れた電子写真用トナーを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため鋭意研究をおこなった結果、特定の軟化温度を有する縮合系樹脂からなるコア部と、特定のT<sub>g</sub>を有する縮合系樹脂からなるシェル部とから構成されるコアシェル型樹脂を結着樹脂とする電子写真用トナーが、低温定着性、耐熱安定性等のトナーとしての適性に優れる事を見出し、本発明を完成させるに至った。

## 【0007】すなわち本発明は、

1. 軟化点が80℃以下の縮合系樹脂からなるコアと、T<sub>g</sub>が55℃以上の縮合系樹脂からなるシェルとから構成される樹脂を結着樹脂とする電子写真用トナー、
2. 縮合系樹脂が、ポリエステル樹脂である上記1に記載の電子写真用トナー、
3. 縮合系樹脂の分子量が、重量平均分子量で2,000～1,000,000である上記1又は2に記載の電子写真用トナー、
4. トナーが球形である上記1～3のいずれか1つに記載の電子写真用トナー、
5. 軟化点が80℃以下の縮合系樹脂とガラス転移温度が55℃以上の縮合系樹脂と顔料とからなる着色樹脂熔融体を、該縮合系樹脂の熔融状態を維持しつつ、高温水中に分散し、冷却し、次いで乾燥することを特徴とする電子写真用トナーの製法、
6. 縮合系樹脂が、ポリエステル樹脂である上記5記載の製法を提供するものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明の電子写真用トナーに使用される結着樹脂は、コアシェル型の縮合系樹脂であり、コアとなる樹脂の軟化点が80℃以下であり、シェルとなる樹脂のT<sub>g</sub>が55℃以上であることを特徴とする。このコアシェル型構造の縮合系樹脂を結着樹脂として用いることにより、より鮮明で安定した印字を可能とするという効果がある。

【0009】コアを構成する縮合系樹脂の軟化点は、低温定着性の点で80℃以下であることが必要であり、70℃以下が好ましく、また30℃以下になるとトナーとしての定着性が低下し、好ましくないため、軟化点は30～70℃が好ましい。シェルを構成する縮合系樹脂のT<sub>g</sub>は、耐熱安定性の点で55℃以上であることが必要

であり、60℃以上が好ましく、また80℃以上であるとトナーとしての定着性が低下し好ましくない。

【0010】本発明における軟化点とは、環球法で測定されたものをいい、またT<sub>g</sub>とは示差走査熱量計(DSC)で測定されたものをいう。本発明において用いられる縮合系樹脂とは、縮合反応による結合を含む樹脂をいい、具体的にはポリエステル樹脂(A)、または変性されたポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂等が挙げられる。これらのうち、トナーとしての帯電特性の点でポリエステル樹脂または変性されたポリエステル樹脂が好ましい。以下縮合系樹脂としてポリエステル樹脂または変性されたポリエステル樹脂について記載する。

【0011】変性されたポリエステル樹脂の変性の形態としては、(1)ポリエステル樹脂中に非極性基を導入する変性、(2)ウレタン結合部を導入する変性、(3)ウレア結合部を導入する変性等が挙げられ、それぞれ非極性基変性ポリエステル樹脂(B)、ウレタン変性ポリエステル樹脂(C)、ウレア変性ポリエステル樹脂(D)となる。

【0012】これらの変性樹脂は、公知慣用の原料および製造法により調製される。その際に使用される原料としては、これらの樹脂を構成する公知慣用の原料であれば、特に制限なく使用することができる。ポリエステル樹脂(A)の変性の形態については、(1)、(2)、(3)それぞれ単独でもよいし、組み合わせてもよい。

【0013】本発明に用いられるポリエステル樹脂(A)に使用される原料としては、ポリエステル樹脂を構成する公知慣用の原料であれば、特に制限なく使用することができる。使用される原料で代表的なものは、(a)ジカルボン酸等の多塩基酸およびその無水物あるいはその低級アルキルエステルの如き多塩基酸化合物と、(b)ジオール等の多価アルコール等が挙げられる。

【0014】(a)成分となるジカルボン酸としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、修酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、n-ドデセニルコハク酸およびその無水物、イソドデセニルコハク酸およびその無水物、n-ドデシルコハク酸およびその無水物等、イソドデシルコハク酸およびその無水物、n-オクチルコハク酸およびその無水物、n-オクチニルコハク酸およびその無水物、n-ブチルコハク酸およびその無水物、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、デカン-1,10-ジカルボン酸等の脂肪族二塩基酸；

【0015】フタル酸、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸およびその無水物、ヘキサヒドロフタル酸およびその無水物、テトラブromフタル酸およびその無水物、テトラクロルフタル酸およびその無水物、ヘット酸およびその無水物、ハイミック酸およびその無水物、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、

2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族または脂環族の二塩基酸類；が挙げられる。

【0016】さらに、3官能以上の原料成分の一つとして、1分子中に3個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸およびその反応性誘導体も使用することができる。これらの代表的なものを挙げると、トリメリット酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキサトリカルボン酸、メチルシクロヘキサトリカルボン酸無水物、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられる。

【0017】これらの多塩基酸類または酸無水物類はそれぞれ単独で使用してもよいし、2種以上のものを併用してもよい。

【0018】さらに、上記した多塩基酸類は、そのカルボキシル基の一部または全部がアルキルエステル、アルケニルエステルまたはアリールエステルとなっているものも使用できる。

【0019】次に、(b)成分となる多価アルコールの代表的なものを挙げると、エチレングリコール、1,2-アプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール類；

【0020】ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール類；ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのアプロピレンオキサイド付加物等のビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物；キシリレンジグリコール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA等のアラルキレングリコールまたは脂環族のジオール類；がある。

【0021】3官能以上の原料成分の一つとして、3個以上の水酸基を有する化合物も使用することができ、その代表的なものとして、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントテロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、2-メチルプロパントリオール、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等がある。

【0022】また、たとえばジメチロールプロピオン酸あるいはジメチロールブタン酸の如き3官能の原料成分としてのヒドロキシ酸あるいは6-ヒドロキシヘキサンのような、1分子中に水酸基とカルボキシル基を併有する化合物あるいはそれらの反応性誘導体も多価アルコールとして使用できる。

【0023】これら上記した多価アルコールは、単独で使用してもよいし2種以上のものを併用することもできる。

【0024】本発明に用いられる非極性基変性ポリエス

テル樹脂(B)としては、前記(a)ジカルボン酸等の多塩基酸およびその無水物あるいはその低級アルキルエステルの如き多塩基酸化合物と、前記(b)ジオール等の多価アルコール等との重縮合物と、(c)非極性基を有する化合物との反応物などが挙げられる。(c)成分である非極性基を有する化合物としては、非極性基を有するモノカルボン酸、非極性基を有するモノアルコール、非極性基を有するモノエポキシ化合物等が挙げられる。これらのうち、球形粒子化の容易性の点でモノエポキシ化合物が好ましい。

【0025】また原料として(a)と(b)のみを使用する場合には、これらの(a)および/または(b)が非極性基を有する化合物であればよい。

【0026】非極性基を有するモノカルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸等の脂肪酸モノカルボン酸類；

【0027】安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、シクロヘキサンカルボン酸等の芳香族または脂環族モノカルボン酸類；が挙げられる。

【0028】非極性基を有するモノアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコール、p-tert-ブチルアルコール、n-ドデシルアルコール、n-オクタデシルアルコール等の脂肪酸モノアルコール類；

【0029】ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等の芳香族または脂環族モノアルコール類；が挙げられる。

【0030】非極性基を有するモノエポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエステル、フェノールアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテル、 $\alpha$ -オレフィンオキサイド、モノエポキシ脂肪酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0031】アルキルフェニルグリシジルエーテルとしては、例えばフェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ノニルフェノールグリシジルエーテル、ブチルフェノールグリシジルエーテルなどが挙げられる。またアルキルグリシジルエーテルとしては、例えばブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルなどが挙げられる。アルキルグリシジルエステルの市販製品としては、「カーデュラE10」

(シェルケミカル社製分岐脂肪酸のモノグリシジルエステル)が挙げられる。

【0032】アルキルフェノール、アルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテルとしては、例えばブチルフェノールなどの低級アルキルフェノールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの付加物のグリシジルエーテルであり、エチレン

グリコールモノフェニルエーテルのグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールモノフェニルエーテルのグリシジルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテルのグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールモノフェニルエーテルのグリシジルエーテル、プロピレングリコールモノ(p-tert-ブチル)フェニルエーテルのグリシジルエーテル、エチレングリコールモノノニルフェニルエーテルのグリシジルエーテルなどが挙げられる。 $\alpha$ -オレフィンオキサイドとしては、例えばアルファオレフィンオキサイド-168[アデカーガス化学(株)製品、オキシラン酸含有量5.9%]、アルファオレフィンオキサイド-124[アデカーガス化学(株)製品、オキシラン酸含有量7.7%]などの市販のオレフィン類をオキシ化した化合物が挙げられる。

【0033】モノエポキシ脂肪酸エステルとしては、不飽和脂肪酸のアルコールエステルの不飽和基をエポキシ化した化合物で、例えばエポキシ化オレイン酸ブチルエステル、エポキシ化オレイン酸オクチルエステルなどが挙げられる。

【0034】これら上記した非極性基を有する化合物は、単独で使用してもよいし2種以上のものを併用することもできる。

【0035】また、電子写真トナーの耐オフセット性を良好にするという観点より、非極性基変性ポリエステル樹脂(B)の原料として、上記の(c)非極性基を有するモノエポキシ化合物に、さらに2個以上のエポキシ基とを有するポリエポキシ化合物を使用することが好ましい。

【0036】この2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスルトールテトラグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、半乾性もしくは乾性脂肪酸エステルエポキシ化合物などが挙げられる。

【0037】化合物(c)の含有量は、特に制限はないが、製造の容易性等を考慮するとポリエステル樹脂(A)中0.1~50重量%が好ましく、さらには1~40重量%がより好ましい。

【0038】本発明に用いられるウレタン変性ポリエステル樹脂(C)としては、前記(A)または(B)のポリエステル樹脂と、(d)ポリイソシアネート化合物及び/又はブロックポリイソシアネート化合物との反応物などが挙げられる。前記したポリイソシアネート化合物として特に代表的なものを例示すると、トリレンジイソシアネートもしくはジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートの如き、各種の芳香族ジイソシアネート

類；

【0039】メターキシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\alpha'$ -テトラメチルメターキシリレンジイソシアネートの如き、各種のアラルキルジイソシアネート類；

【0040】ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1,3-ビスイソシアナートメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-ジイソシアナートシクロヘキサン、2-メチル-1,5-ジイソシアナートシクロヘキサンもしくはイソホロンジイソシアネートの如き、各種の脂肪族ないしは脂環式ジイソシアネート類；

【0041】前掲したような各種のポリイソシアネート類を、多価アルコール類と付加反応せしめて得られる、イソシアネート基を有するプレポリマー類；

【0042】前掲したような各種のポリイソシアネート類を環化三量化せしめて得られる、イソシアヌレート環を有するプレポリマー類；

【0043】前掲したような各種のポリイソシアネート類と、水とを反応せしめて得られる、ビウレット構造を有するポリイソシアネート類；

【0044】さらには、2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレート、3-イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネートもしくは(メタ)アクリロイルイソシアネートの如き、各種のイソシアネート基を有するビニル単量体の単独重合体

【0045】またはこれらのイソシアネート基含有ビニル単量体を、該単量体と共重合可能なる、それぞれ、(メタ)アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系またはフルオロオレフィン系のビニル単量体類と共重合せしめて得られる、それぞれ、イソシアネート基含有の、アクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体のような、種々のビニル系共重合体類などである。

【0046】前記したブロック・ポリイソシアネート化合物として特に代表的なものを例示すると、前掲したような各種のポリイソシアネート化合物を、後掲するような種々のブロック剤でブロック化せしめて得られる形の種々のブロックポリイソシアネート化合物や、イソシアネート基を環化二量化せしめるということによって得られる形の種々のウレトジオン構造を含む化合物のように、熱によって、イソシアネート基が再生する化合物などである。

【0047】そして、ブロック・ポリイソシアネート化合物を調製する際に使用される、ブロック剤として特に代表的なものを例示すると、メタノール、エタノール、ベンジルアルコールもしくは乳酸エステル等の如き、各種のカルビノール基含有化合物類；

【0048】フェノール、サリチル酸エステルもしくはクレゾールの如き、各種のフェノール性水酸基含有化合物類；または $\epsilon$ -カプロラクタム、2-ピロリドンもしくはアセトアニリドの如き、各種のアמיד類；

【0049】あるいはアセトンオキシムもしくはメチルエチルケトオキシムの如き、各種のオキシム類などであるし、さらには、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルもしくはアセチルアセトンの如き、各種の活性メチレン化合物類などである。

【0050】本発明に用いられるウレア変性ポリエステル樹脂(D)としては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(E)と(e)アミン類との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(E)としては、水酸基を有する前記(A)または(B)のポリエステル樹脂を、更に前記(d)ポリイソシアネート化合物及び/又はブロックポリイソシアネート化合物と反応させた物などが挙げられる。

【0051】(e)成分であるアミン類としてはジアミン(e1)、3価以上のポリアミン(e2)、アミノアルコール(e3)、アミノメルカプタン(e4)、アミノ酸(e5)、およびe1~e5のアミノ基をブロックしたもの(e6)などが挙げられる。ジアミン(e1)としては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン；

【0052】フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ジアミン；

【0053】4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミン等の脂環族ジアミン；が挙げられる。

【0054】3価以上のポリアミン(e2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が挙げられる。

【0055】アミノアルコール(e3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリン等が挙げられる。

【0056】アミノメルカプタン(e4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタン等が挙げられる。

【0057】アミノ酸(e5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸等が挙げられる。

【0058】上記e1~e5のアミノ基をブロックしたもの(e6)としては、前記e1~e5のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物等が挙げられる。

【0059】さらに必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステル樹脂(D)の分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン等)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合

物)等が挙げられる。

【0060】本発明にて用いられるポリエステル樹脂(A)および非極性基変性ポリエステル樹脂(B)を調製するには公知慣用の方法が使用できる。

【0061】すなわち、上記した原料成分である多塩基酸化合物類、多価アルコール類および非極性基を有する化合物を窒素雰囲気中で加熱下に重合させてポリエステル樹脂を調製する方法を使用することができる。重合の際使用される装置としては、窒素導入口、温度計、攪拌装置、精留塔等を備えた反応容器の如き回分式の製造装置が好適に使用できるほか、脱気口を備えた押し出し機や連続式の反応装置、混練機等も使用できる。また、必要に応じて反応系を適度に減圧することによって、エステル化反応を促進することもできる。さらに、エステル化反応の促進のために、公知慣用の触媒を添加することもできる。

【0062】本発明にて用いられるウレタン変性ポリエステル樹脂(C)およびウレア変性ポリエステル樹脂(D)を調製するには公知慣用の方法として例えばワンショット法、プレポリマー法等が使用できる。

【0063】次に、本発明にて用いられる縮合系樹脂(以下ポリエステル樹脂とする)の性状について説明する。

【0064】本発明に用いられるポリエステル樹脂の重量平均分子量は、製造の容易性とトナー用バインダーとしての定着特性等を考慮すると、2,000~1,000,000であることが好ましい。この範囲の中、特にカラー用トナーとしては5,000~300,000であることがより好ましい。

【0065】本発明に用いられるポリエステル樹脂の水酸基価は、トナーバインダーとしての帯電特性及び球形粒子化の容易性等を考慮すると5~100mg KOH/gの範囲、さらには7~70mg KOH/gの範囲であることが望ましい。また、同様の観点から、本発明に用いられるポリエステル樹脂は、その酸価が5~100mg KOH/gの範囲、さらには7~70mg KOH/gの範囲であることが望ましい。

【0066】本発明に係る電子写真用トナーは、上記のポリエステル樹脂を必須の成分として含有するものであり、必要に応じて、以下に例示する他の成分を含有することができる。

【0067】他の成分としては、着色剤、磁性材料、帯電制御剤、離型剤、流動調整剤等が挙げられる。

【0068】着色剤としては、すべての顔料を挙げることができる。顔料としては、例えばハンザイエロー10G、ハンザイエローG、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、パーマネントオレンジ、リソールファーストオレンジ3GR、パーマネントオレンジGT R、バルカンファストオレンジGG、パーマネントレッド4R、ファイヤーレッド、p-クロロ-ο-ニトロア

ニリンレッド、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、ピラゾロンレッド、リソールレッド、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントスカーレットG、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ローダミンレーキ(ファナルカラー)。

【0069】アリザリンレーキ、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2R、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、チオインジゴマルーン、ベリレンレッド、パーマネントレッドBL、キナクリドン系顔料であるパーマネントピンクE(FH)、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーRS、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、フタロシアニングリーン、ナフトールイエローSレーキ、キノリンイエローレーキ、ベルシアンオレンジ、ピーコックブルーレーキ、アシッドグリーンレーキ、バラレッド、ボルドー5B、アルカリブルートナーアニリンブラック、カーボンブラック等の顔料を挙げることができる。

【0070】磁性材料としては、四三酸化鉄、 $\gamma$ 酸化鉄、各種フェライト粉、鉄粉等を挙げることができる。

【0071】帯電制御剤としては、帯電特性をコントロールすることができるものであれば低分子量化合物あるか高分子量化合物であるかを問わないが、代表的なものを挙げると、ニグロシン染料、4級アンモニウム化合物、アミノ基化合物の単独重合体あるいは共重合体や、有機金属錯体、キレート化合物等がある。

【0072】離型剤としては、耐オフセット性を向上させる公知の種々のワックスが挙げられる。例えばポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ポリアミド系ワックス、フィッシュアトロプシュワックス、合成エステル系ワックス、各種天然ワックス等が挙げられるが、これらの中でもカルナバワックス、モンタン系エステルワックス、ライスワックス及び/又はカイガラムシワックスを用いることが特に好ましい。

【0073】流動調整剤は、トナーの流動性を向上させるために添加されるが、例えばフッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末、湿式法若しくは乾式法のシリカ微粉末等を挙げることができる。

【0074】本発明の電子写真用トナーが球形である場合、球形であることにより、粉碎法と比較しキャリア汚染を起こしにくい極めて耐久性の良く、流動性が良いという効果が発揮される。球形は、真球状、楕円状等を含むが、耐久性の向上の点から真球状が好ましい。

【0075】また本発明の電子写真用トナーの粒子径は、体積平均粒子径で通常3~20 $\mu$ mであるが、画像の解像力の点で4~8 $\mu$ mが好ましい。

【0076】本発明におけるトナーの平均粒子径とは、粒度分布測定機であるコールターマルチサイザー2(ベ

ックマン・コールター社製)で測定した50%体積平均粒子径の値をいう。

【0077】本発明のポリエステル樹脂に上記の他の成分を含めた電子写真用トナーの製造方法は、特に制限されないが、例えば以下の方法により好適に調製することができる。すなわち軟化点が80℃以下の縮合系樹脂とガラス転移温度が55℃以上の縮合系樹脂と顔料とからなる着色樹脂熔融体を、該縮合系樹脂の熔融状態を維持しつつ、高温水中に分散し、冷却し、次いで乾燥することにより得られる。

【0078】具体的には(1)まず軟化点が80℃以下であるポリエステル樹脂( $\alpha$ )と、T<sub>g</sub>が55℃以上であるポリエステル樹脂( $\beta$ )を準備する。(2)このポリエステル樹脂( $\alpha$ )とポリエステル樹脂( $\beta$ )と、顔料とその他必要な添加剤、例えば帯電特性をコントロールする帯電制御剤、耐オフセット性を向上させる離型剤などを粉砕法トナーの製造の場合と同様に、加圧ニーダー、加熱3本ロール、2軸押し出し混練機などを用いて熔融混練し、着色樹脂混練物を製造する。

【0079】(3)次にこの着色樹脂混練物を熔融し着色樹脂熔融体とした後、樹脂の極性基を中和する物質を含むとともに、加熱し必要に応じてさらに加圧する事により、該着色樹脂混練物の軟化点以上の温度に加熱した水性媒体とを混合し、(4)該混合物の温度を着色樹脂混練物の軟化点以上の温度に維持しながら、前記着色樹脂熔融体を水性媒体中に機械的手段により微分散させ、(5)その後直ちに急速冷却する事により着色樹脂微粒子の水分散液を製造し、(6)該分散液から該着色樹脂微粒子を分離し、(7)分離された着色樹脂微粒子を乾燥し、その後従来の粉砕法トナーと同様に、分級し、疎水性シリカなどの外添剤を添加してトナーとするものである。

【0080】本発明のポリエステル樹脂のトナー粒子の構造をコアシェル型にするには、特に制限されないが、例えば、上記の製造方法において、シェル部のポリエステル樹脂( $\beta$ )の酸価をコア部のポリエステル樹脂( $\alpha$ )の酸価より大きく設定することにより得ることができる。

【0081】前記ポリエステル樹脂の極性基の中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ化合物、それらの炭酸塩、それらの酢酸塩などおよびアンモニア水、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどのアルキルアミン類、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミン類などを使用することができる。これらの中でも、上記の乾燥工程で大部分が除去され、トナーとしての特性に影響を与えない点で、アンモニア水を用いるのが好ましい。

【0082】前記機械的手段により微分散させるための装置としては、マントンゴーリン高圧ホモジナイザ(ゴ

ーリン社)、連続式超音波ホモジナイザー(日本精機株式会社)、ナノマイザー(ナノマイザー社)、マイクロフルイダイザー(みずほ工業株式会社)、ハレル型ホモジナイザー、スラッシャ(三井鉱山株式会社)、キャビトロン(株式会社ユーロテック)などが挙げられる。

【0083】上記で得られた電子写真用トナーにキャリアを配合し混合することにより現像剤を調製することができる。

【0084】

【実施例】以下本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。また実施例中の部、%はすべて重量基準によるものとする。

【0085】実施例1

攪拌機、温度制御装置、N<sub>2</sub>ガス導入管を有する反応装置に、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物639.9部、テレフタル酸350.1部、カージュラE10(シェルケミカル社製分岐脂肪酸のモノグリシジルエステル)40.0部、ジブチル錫オキシド0.3部を入れ、窒素気流下にて240℃で攪拌した。反応はJISK-K-2207に準拠した軟化点試験法(環球法)により追跡し、軟化点が110℃に達したとき反応を終了し、ポリエステル樹脂(R-1)を得た。得られたポリエステル樹脂(R-1)は薄黄色の固体であり、酸価12.3mg KOH/g、DSC測定法によるT<sub>g</sub>が63.5℃、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法)測定法によるポリスチレン換算の重量平均分子量12,000であった。

【0086】同様の反応装置に、1,6ヘキサンジオール103.3部、イソフタル酸113.3部、ジブチル錫オキシド0.2部を入れ、窒素気流下にて205℃で攪拌した。反応はJISK-K-2207に準拠した軟化点試験法(環球法)により追跡し、軟化点が50℃に達したとき反応を終了し、ポリエステル樹脂(R-2)を得た。得られたポリエステル樹脂(R-2)は白色の固体であり、酸価5.4mg KOH/g、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法)測定法によるポリスチレン換算の重量平均分子量4,300であった。

【0087】上記ポリエステル樹脂(R-1)7.2部とポリエステル樹脂(R-2)1.8部とカーボンブラック(エルフテックス;キャボット社製)1.0部を2軸連続混練機を用いて着色樹脂混練物とし、これを180℃に加熱して着色樹脂熔融体としキャビトロンCD1010に毎分100gの速度で移送した。

【0088】別途準備した水性媒体タンクには試薬アンモニア水をイオン交換水で希釈した0.37重量%濃度の希アンモニア水を入れ、熱交換器で120℃に加熱しながら毎分0.2リットルの速度で、上記着色樹脂熔融体と同時にキャビトロンに移送した。回転子の回転速度は7500rpm、圧力は5Kg/cm<sup>2</sup>で運転し、製造したスラリーは125℃から25℃まで10秒以内



に冷却して取り出した。このトナー粒子は球形であった。コールターマルチサイザー2による測定により、トナー粒子の平均粒子径は5.8ミクロンであった。トナー原体粒子を分別した後に水洗を行い、乾燥して粉体のトナー原体を得た。

【0089】このトナー原体粒子に、0.2%の疎水性シリカ（日本アエロジル社製R-972）をドライブレンドして平均粒径5.8ミクロンの球形の黒色トナーを得た。

#### 【0090】応用例1

実施例1で得られたトナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて3分間ふるい金網上の残存率を測定した。耐熱安定性の高いトナーほど残存率は小さい。測定の結果、残存率は5%であった。実施例1で得られたトナー5部と平均粒径80ミクロンのフェライトキャリア（電気抵抗が107オームセンチ）95部とを1リットルポリビン中で100rpmの回転数で1時間混合して現像剤を調整した。ブローオフ粉体帯電量測定装置TB-200で帯電量を測定したところ、 $-30\mu\text{C/g}$ であった。前記現像剤を市販複写機の現像ボックスに充填し、外部モーターで駆動して200時間の強制攪拌試験（現像は行わない耐久性シミュレーションテスト）を行った。200時間後に帯電量を測定したところ $-30\mu\text{C/g}$ であった。トナーをブローオフで分離した後のキャリアの電気抵抗を測定したところ107オームセンチであった。またこの分離したトナーの平均粒子径を測定したところ5.8ミクロンであった。このトナーは球形であるため、キャリア汚染を起こしにくい極めて耐久性の良いトナーであることが判った。

【0091】次にホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。

【0092】この静かさ密度は、流動性の良好なトナーほど大きい。このトナーの静かさ密度は0.38であった。

【0093】前述現像剤を用いて、セレン感光ドラムを使用した市販の複写機で未定着画像を撮像した後、改造した市販のプリンター（キャノン製：LASER SHOT 406 B）の定着装置を用い、定着ローラーの表面温度を段階的に変化させて定着画像を撮像し、各表面温度におけるオフセット現像の発生を、定着画像に対してゼロハンテープによる剥離試験を行うことにより、非オフセット温度領域を評価したところ、このトナーの定着開始温度は90℃であり、140℃でオフセットが発生した。

#### 【0094】比較例1

実施例1で合成したポリエステル樹脂（R-1）72部

とポリエステル樹脂（R-2）18部とカーボンブラック（エルフテックス8：キャボット社製）10部を2軸連続混練機を用いて着色樹脂混練物とし、これをジェットミルを用いて粉碎し、その後分級する事によりトナー原体を得た。このトナー原体粒子に、0.2%の疎水性シリカ（日本アエロジル社製R-972）をドライブレンドして平均粒径6.8ミクロンの黒色トナーを得た。

#### 【0095】比較応用例1

比較例1で得られたトナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて3分間ふるい、金網上の残存率を測定した。測定の結果、残存率は40%であり、耐熱安定性に極めて劣るトナーであることが判明した。比較例1で得られたトナー5部と平均粒径80ミクロンのフェライトキャリア（電気抵抗が107オームセンチ）95部とを1リットルポリビン中で100rpmの回転数で1時間混合して現像剤を調整した。ブローオフ粉体帯電量測定装置TB-200で帯電量を測定したところ、 $-32\mu\text{C/g}$ であった。前記現像剤を市販複写機の現像ボックスに充填し、外部モーターで駆動して200時間の強制攪拌試験（現像は行わない耐久性シミュレーションテスト）を行った。200時間後に帯電量を測定したところ $-46\mu\text{C/g}$ に変化していた。トナーをブローオフで分離した後のキャリアの電気抵抗を測定したところ109オームセンチに上昇していた。またこの分離したトナーの平均粒子径を測定したところ5.2ミクロンに変化していた。このトナーは不定形であるため耐久性に劣り、過粉碎されやすくキャリア汚染を起こし易いトナーであることが判った。

【0096】次にホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。このトナーの静かさ密度は0.25であった。このトナーは不定形であるため、球形トナーに比べて粉体流動性に劣ることがわかる。

【0097】前述現像剤を用いて、セレン感光ドラムを使用した市販の複写機で未定着画像を撮像した後、改造した市販のプリンター（キャノン製：LASER SHOT 406 B）の定着装置を用い定着試験を行おうとしたが、現像ボックス内にてトナーが凝集してしまい未定着画像が撮像出来なかった。

#### 【0098】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、従来技術によるトナーに比べて、耐熱安定性及び粉体流動性等を維持しつつ、低温定着性、耐久性に優れたトナーであり、特にカラートナーにおける光沢性及び混色性等の性能にも優れる。

(9) 特開2002-6539(P2002-6539A)

フロントページの続き

(72)発明者 菅沼 肇  
大阪府高石市綾園7-5-66-102

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA11 AA12 AA13 AA15  
AB07 CA08 EA03 EA06